

07. 10. 2003



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

REC'D 04 DEC 2003

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02405887.7

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk

Best Available Copy



Anmeldung Nr:  
Application no.: 02405887.7  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 16.10.02  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
Klybeckstrasse 141  
4057 Basel  
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Pigmente auf der Basis von SiOY- bzw. SiO<sub>2</sub>-Plättchen

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

G09C/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

## Pigmente auf der Basis von $\text{SiO}_y$ bzw. $\text{SiO}_2$ -Plättchen

Die vorliegende Erfindung betrifft Pigmente auf der Basis von  $\text{SiO}_y$  bzw.  $\text{SiO}_2$ -Plättchen, die eine Schicht enthalten, die durch Kalzinieren von  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_y$  ( $0,95 \leq y < 1,8$ ) erhalten wird,  
5 sowie deren Verwendung in Farben, Textilien, Tintenstrahldruck, Kosmetika, Lacken, Kunststoffen, Druckfarben, in Glasuren für Keramiken und Gläser und im Sicherheitsdruck.

Die bekannten Titandioxidreduktionspigmente basieren auf der Verwendung von Glimmer oder Titandioxid-Plättchen als Basissubstrat. Das Titandioxid wird auf den beschichteten  
10 oder unbeschichteten Basissubstraten aufgefällt und nachfolgend zu Titansuboxiden reduziert. Als Reduktionsmittel werden in der Regel gasförmige Reduktionsmittel wie Wasserstoff oder Ammoniak oder Metalle, wie z. B. Silizium oder Titan, verwendet.

Aus der US-A-4,948,631 ist ein Verfahren zur Herstellung besonders blaustichiger Perlglanzpigmente durch Reduktion von mit Titandioxid beschichteten Glimmerpigmenten mit  
15 Ammoniak bei Temperaturen von 750 bis 850°C bekannt.

In der JP H4-20031 wird ein Verfahren zur Herstellung eines farbigen Glimmerpigments durch Mischen eines mit Titandioxid beschichteten Glimmerpigments mit Titan und Reduktion der erhaltenen Mischung im Vakuum bei 500 bis 1000°C beschrieben.

Aus der DE-A-19618562 ist ein Titandioxidreduktionspigment bekannt, das aus Titandioxid, Titansuboxiden und gegebenenfalls einem weiteren Metalldioxid oder Titanoxidnitrit besteht.  
20 Dieses Pigment wird erhalten durch Verfestigung einer wässrigen Lösung einer thermisch hydrolysierbaren Titanverbindung auf einem endlosen Band, Ablösung der entstandenen Schicht, Beschichtung der erhaltenen Titandioxidplättchen im Nassverfahren mit weiterem Titandioxid, Trocknung und gegebenenfalls Kalzinieren und Behandlung in einer nicht oxidierenden Gasatmosphäre.  
25

Nachteil der bekannten Pigmente ist jedoch, dass sie ein zu geringes Deckvermögen und/oder keinen Farbflop aufweisen.

Ein hochglänzendes plättchenförmiges Titanreduktionspigment auf Basis von  $\text{SiO}_2$ -Plättchen wird in DE-A-198 43 014 beschrieben. Das Titanreduktionspigment wird erhalten, indem man  
30 mit  $\text{TiO}_2$  und gegebenenfalls mindestens einem weiteren Metalloxid beschichtete  $\text{SiO}_2$ -Plättchen in einem Verhältnis von 100 : 1 bis 5 : 1 mit mindestens einem festen Reduktionsmittel mischt, und die Mischungen in einer nichtoxidierenden Gasatmosphäre bei einer Temperatur von mehr als 600°C kalzinieren.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass man auch zu Pigmenten auf Basis von  $\text{SiO}_y$  bzw.  $\text{SiO}_2$ -Plättchen mit hohem Glanz und Farbflop kommt, wenn man mit  $\text{TiO}_2$  be-

35

schichtete  $\text{SiO}_y$ -Plättchen mit  $0,95 \leq y < 1,8$ , vorzugsweise mit  $1,1 < y < 1,5$ , zunächst in einer nichtoxidierenden Gasatmosphäre bei einer Temperatur von mehr als  $600^\circ\text{C}$  kalziniert und gegebenenfalls anschliessend bei einer Temperatur von mehr als  $200^\circ\text{C}$ , vorzugsweise von mehr als  $400^\circ\text{C}$  und insbesondere  $500$ - $1000^\circ\text{C}$ , mit Luft oder einem anderen sauerstoffhaltigen Gas behandelt.

Die vorliegende Erfindung betrifft folglich Pigmente auf Basis von  $\text{SiO}_y$ - bzw.  $\text{SiO}_2$ -Plättchen, umfassend

(a) eine Substratschicht aus  $\text{SiO}_y$  bzw.  $\text{SiO}_2$ ,

(b) eine Zwischenschicht, die durch Kalzinieren von  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_y$  mit  $0,95 \leq y < 1,8$  erhalten wird, und

(c) eine  $\text{TiO}_2$ -Schicht.

Die Erfindung betrifft Pigmente, deren Teilchen im allgemeinen eine Länge von  $2\ \mu\text{m}$  bis  $5\ \text{mm}$ , Breite von  $2\ \mu\text{m}$  bis  $2\ \text{mm}$  und Dicke von  $20\ \text{nm}$  bis  $1,5\ \mu\text{m}$  sowie einem Verhältnis Länge zu Dicke von mindestens  $2:1$  aufweisen, wobei die Teilchen einen Kern aus  $\text{SiO}_y$  bzw.  $\text{SiO}_2$  mit zwei im wesentlichen parallelen Flächen, deren Abstand die kürzeste Achse des Kernes ist, und eine auf die parallelen Flächen, vorzugsweise die ganze Oberfläche des Kernes aufgetragene  $\text{TiO}_2$ -Schicht aufweisen, wobei zwischen dem  $\text{SiO}_2$ -Substrat und der  $\text{TiO}_2$ -Schicht eine Zwischenschicht angeordnet ist, die durch Kalzinieren von  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_y$  mit  $0,95 \leq y < 1,8$  erhalten wird. Die Pigmente können auf der  $\text{TiO}_2$ -Schicht gegebenenfalls weitere Schichten aufweisen.

Die Dicke der  $\text{SiO}_2$ -Schicht liegt im allgemeinen zwischen  $20$  und  $1000\ \text{nm}$ , vorzugsweise zwischen  $50$  und  $500\ \text{nm}$ , diejenige der  $\text{TiO}_2$ -Schicht im allgemeinen zwischen  $1$  und  $100\ \text{nm}$ , vorzugsweise zwischen  $5$  und  $50\ \text{nm}$ .

Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls die Verwendung der erfindungsgemässen Pigmente in Farben, Textilien, Tintenstrahldruck, Kosmetika, Druckfarben, Kunststoffen, Lacken, insbesondere im Autolack, in Glasuren für Keramiken und Gläser und im Sicherheitsdruck.

Die Pigmente auf Basis von  $\text{SiO}_y$ -Plättchen werden erhalten, indem man mit  $\text{TiO}_2$  beschichtete  $\text{SiO}_y$ -Plättchen mit  $0,95 \leq y < 1,8$ , vorzugsweise mit  $1,1 < y < 1,5$ , in einer nichtoxidierenden Gasatmosphäre bei einer Temperatur von mehr als  $600^\circ\text{C}$ , vorzugsweise im Bereich von  $700$  bis  $1100^\circ\text{C}$  für mehr als  $10$  Minuten, bevorzugt für  $15$  bis  $120$  Minuten, kalziniert. Die Pigmente auf Basis der  $\text{SiO}_y$ -Plättchen können anschliessend bei einer Temperatur von mehr als  $200^\circ\text{C}$ , vorzugsweise von mehr als  $400^\circ\text{C}$  und insbesondere  $500$ - $1000^\circ\text{C}$ , mit Luft oder einem anderen sauerstoffhaltigen Gas in die Pigmente auf Basis der  $\text{SiO}_2$ -Plättchen umgewandelt werden.

Die mit  $\text{TiO}_2$  beschichteten  $\text{SiO}_y$ -Plättchen können grundsätzlich mittels einem Verfahren er-

halten werden, das die folgenden Schritte umfasst (EP 0 240 57 49):

- a) Aufdampfen einer  $\text{TiO}_2$ -Schicht auf einen Träger,
- b) Aufdampfen einer  $\text{SiO}_y$ -Schicht auf die in Schritt a) erhaltene  $\text{TiO}_2$ -Schicht und
- c) Aufdampfen einer  $\text{TiO}_2$ -Schicht auf die in Schritt b) erhaltene  $\text{SiO}_y$ -Schicht.

5 Vorzugsweise wird vor Schritt a) ein Trennmittel auf den Träger zur Erzeugung einer Trennmittelschicht aufgedampft, die das Ablösen der Flakes vom Träger erleichtert.

Bevorzugt werden jedoch zunächst, wie nachstehend beschrieben,  $\text{SiO}_y$ -Flakes hergestellt, die anschliessend nasschemisch mit  $\text{TiO}_2$  beschichtet werden.

10

Die plättchenförmigen  $\text{SiO}_y$ -Substrate bzw. die planparallelen Körper aus  $\text{SiO}_y$ , mit  $0,95 \leq y < 1,8$ , vorzugsweise mit  $1,1 < y < 1,5$ , können mittels einem Verfahren erhalten werden, das die folgenden Schritte umfasst (siehe EP02405649):

- a) Aufdampfen eines Trennmittels auf einen Träger zur Erzeugung einer Trennmittel-
- 15 schicht,
- b) Aufdampfen einer  $\text{SiO}_y$ -Schicht auf die Trennmittelschicht,
- c) Lösen der Trennmittelschicht in einem Lösungsmittel,
- d) Abtrennen des  $\text{SiO}_y$  vom Lösungsmittel.

20 Die  $\text{SiO}_y$ -Schicht in Schritt b) wird vorzugsweise aus einem Verdampfer aufgedampft, in welchem eine Beschickung, umfassend ein Gemisch aus Si und  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_y$  sowie Gemischen davon, vorliegt.

25 Durch das vorstehend genannte Verfahren sind  $\text{SiO}_y$ -Substrate (bzw.  $\text{SiO}_2$ -Substrate) verfügbar, die im Vergleich zu natürlichen Glimmerplättchen, aber auch im Nassverfahren hergestellten Plättchen, hohe Planparallelität und definierte Dicke im Bereich von  $\pm 10$ , bevorzugt  $\pm 5$  % der durchschnittlichen Dicke aufweisen.

Bei dem  $\text{SiO}_y$ -Substrat kann es sich grundsätzlich auch um ein Substrat mit einer Schichtstruktur  $\text{SiO}_y$ /metallisch reflektierendes Material, bevorzugt ein Metall mit einem Schmelz-

30 punkt grösser als  $1000^\circ\text{C}$ , wie beispielsweise Titan/ $\text{SiO}_y$ , handeln, das erhalten wird, indem man auf das Trennmittel nacheinander  $\text{SiO}_y$ , metallisch reflektierendes Material und  $\text{SiO}_y$  aufdampft.

Die  $\text{SiO}_y$ -Schicht wird erhalten, indem ein vorzugsweise stöchiometrisches Gemisch aus fei-

35 nem Silizium- und Quarzpulver ( $\text{SiO}_2$ ) in einem Verdampfer, der beispielsweise in DE 4342574 C1 und in US-A-6,202,591 beschrieben ist, auf mehr als  $1300^\circ\text{C}$  im Hochvakuum

erhitzt wird. Das Reaktionsprodukt ist Siliziummonoxidgas, das unter Vakuum direkt auf den vorbeilaufenden Träger gelenkt und dort als  $\text{SiO}$  kondensiert wird. Auch nichtstöchiometrische Gemische können verwendet werden. Im Verdampfer liegt eine Beschickung, umfassend ein Gemisch aus  $\text{Si}$  und  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x$ , sowie Gemischen davon, vor, wobei die Teilchengröße der miteinander reagierenden Substanzen ( $\text{Si}$  und  $\text{SiO}_2$ ) zweckmäßig kleiner als 0,3 mm ist. Das Gewichtsverhältnis von  $\text{Si}$  zu  $\text{SiO}_2$  liegt zweckmäßig im Bereich von 0,15:1 bis 0,75:1 (Gewichtsteile), vorzugsweise liegt ein stöchiometrisches Gemisch vor. Im Verdampfer vorhandenes  $\text{SiO}_x$  verdampft direkt.  $\text{Si}$  und  $\text{SiO}_2$  reagieren bei einer Temperatur von mehr als  $1300^\circ\text{C}$  zu Siliziummonoxidampf. Das auf dem Träger kondensierte Trennmittel kann ein Lack, ein in organischen Lösungsmitteln oder Wasser löslicher, im Vakuum verdampfbarer, organischer Stoff, wie Anthracen, Anthrachinon, Acetamidophenol, Acetylsalicylsäure, Camphersäureanhydrid, Benzimidazol, Benzol-1,2,4-tricarbonsäure, Biphenyl-2,2-dicarbonsäure, Bis(4-hydroxyphenyl)-sulfon, Dihydroxyanthrachinon, Hydantoin, 3-Hydroxybenzoesäure, 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure-monohydrat, 4-Hydroxycumarin, 7-Hydroxycumarin, 3-Hydroxynaphthalin-2-carbonsäure, Isophthalsäure, 4,4-Methylen-bis-3-hydroxynaphthalin-2-carbonsäure, Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid, Phthallmid und dessen Kallumsalz, Phenolphthalein, Phenothiazin, Saccharin und seine Salzen, Tetraphenylmethan, Triphenylen, Triphenylmethanol oder eine Mischung aus mindestens zwei dieser Stoffe, sein. Bevorzugt ist das Trennmittel ein wasserlösliches, im Vakuum verdampfbares, anorganisches Salz (siehe beispielsweise DE 198 44 357), wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Lithiumchlorid, Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Lithiumfluorid, Calciumfluorid, Natriumaluminiumfluorid und Dinatriumtetraborat.

Gewöhnlich wird Schritt c) bei einem Druck durchgeführt, der höher als der Druck in den Schritten a) und b) und niedriger als der Atmosphärendruck ist.

Der bewegliche Träger weist vorzugsweise ein oder mehrere geschlossene Metallbänder mit oder ohne Polymer-Beschichtung oder ein oder mehrere Polyimid- oder Polyethylterephthalatbänder auf. Der bewegliche Träger kann ferner ein oder mehrere um eine Achse rotierende Scheiben, Zylinder oder andere rotationssymmetrische Körper aufweisen.

Es können mehrere Trennmittel- und Silizium-Suboxidschichten auf den beweglichen Träger im Vakuum abwechselnd nacheinander aufgedampft werden, bevor deren Entfernung durch Auflösen der kondensierten Trennmittelschichten stattfindet. Die planparallelen Körper aus  $\text{SiO}_x$  werden vom Lösemittel des Trennmittels vorzugsweise durch Auswaschen und nachfolgendes Filtrieren, Sedimentieren, Zentrifugieren, Dekantieren oder Eindampfen getrennt. Die planparallelen Körper aus Siliziumsuboxid können ferner nach dem Auswaschen des im Lösemittel enthaltenen, gelösten Trennmittels zusammen mit dem Lösemittel eingefroren werden und nachfolgend einem Prozess der Gefrier Trocknung unterzogen werden, wobei das

Lösemittel durch Sublimation unterhalb des Tripelpunktes abgetrennt wird und das trockene Siliziumsuboxid in Form von einzelnen planparallelen Körpern zurückbleibt.

Das auf dem beweglichen Träger kondensierte Silizium-Suboxid entspricht der Formel  $\text{SiO}_y$  mit  $0,95 \leq y < 1,8$ , vorzugsweise mit  $1,1 < y < 1,5$ , wobei y-Werte von weniger als 1 durch einen Siliziumüberschuss im Verdampfermaterial erzielt werden. Verdampftes  $\text{SiO}$  kondensiert, außer im Ultrahochvakuum, bei technischen Vakua von einigen  $10^{-2}$  Pa immer als  $\text{SiO}_y$  mit  $1 \leq y < 1,8$ , insbesondere mit  $1,1 < y < 1,5$ , da durch Ausgasung von Oberflächen in Hochvakuumapparaturen immer noch Spuren von Wasserdampf vorhanden sind, welche mit dem reaktionsfreudigen  $\text{SiO}$  bei Verdampfungstemperatur reagieren.

Im einzelnen werden auf einen an den Verdampfern unter einem Vakuum von  $< 0,5$  Pa vorbeilaufenden Träger, der ein geschlossenes Metallband sein kann, nacheinander ein Salz, zum Beispiel  $\text{NaCl}$ , gefolgt von einer Schicht aus Siliziumsuboxid ( $\text{SiO}_y$ ) aufgedampft. Die aufgedampften Dicken von Salz liegen bei etwa 20 bis 100 nm, bevorzugt bei 30 bis 60 nm, die von  $\text{SiO}_y$  je nach Einsatzzweck des Produktes bei 20 bis 1000 nm, bevorzugt 50 bis 500 nm. Auf seinem weiteren Weg läuft der bandförmige, zu einer Schleife geschlossene Träger durch dynamische Vakuumschleusen bekannter Bauart (vgl. US 6,270,840) in einen Bereich mit 1 bis  $5 \times 10^4$  Pa, vorzugsweise 600 bis  $10^5$  Pa und insbesondere  $10^3$  bis  $5 \times 10^3$  Pa Druck und taucht dort in ein Ablösebad ein. Dabei sollte die Temperatur des Lösungsmittels so gewählt werden, dass sein Dampfdruck im genannten Druckbereich liegt. Durch mechanische Unterstützung löst sich die Trennmittelschicht schnell auf und die Produktschicht zerfällt zu Flocken, die nun als Suspension im Lösungsmittel vorliegen. Auf seinem weiteren Weg wird das Band getrocknet und von noch anhaftenden Verunreinigungen befreit. Es läuft durch eine zweite Gruppe von dynamischen Vakuumschleusen zurück in den Bedampfungsraum, wo sich der Beschichtungsprozess mit Trennmittel und Produktschicht aus  $\text{SiO}_y$  wiederholt.

Die in beiden Fällen nun vorliegende Suspension aus Produktkörpern, Lösemittel und darin gelöstem Trennmittel wird nun nach bekannter Technik in einem weiteren Arbeitsgang getrennt. Hierzu wird der Produktkörper zuerst in der Flüssigkeit konzentriert und mehrmals mit frischem Lösemittel gespült, um das gelöste Trennmittel auszuwaschen. Danach wird durch Filtrieren, Sedimentieren, Zentrifugieren, Dekantieren oder Eindampfen das Produkt, das als noch nasser Feststoff vorliegt, abgetrennt und getrocknet.

Es ist möglich, in der Verdampfungszone die Verdampfer von Trennmittel und Produkt mehrfach hintereinander in Bandlaufrichtung anzuordnen. Dadurch entsteht bei geringem apparativen Mehraufwand eine Schichtenfolge von T + P + T + P, wobei T die Trennmittelschicht und P die Produktschicht bedeuten.

Die Abtrennung der planparallelen Körper nach dem Auswaschen an Atmosphäre lässt sich

schonend durchführen, indem die auf ca. 50% Festkörpergehalt aufkonzentrierte Suspension eingefroren wird und in bekannter Weise einer Gefriertrocknung bei etwa  $-10^{\circ}\text{C}$  und 50 Pa Druck unterzogen wird. Zurück bleibt die trockene Substanz als Produkt, welches den Stufen der Weiterverarbeitung durch Beschichten oder chemische Umwandlung unterzogen werden kann.

Statt eines geschlossenen Bandes ist es möglich, das Produkt herzustellen, indem in einer Apparatur ein Rotationskörper die Schritte der Bedampfung mit Trennmittel und  $\text{SiO}_2$ , dem Ablösen und Trocknen des Trägers nach DE-A-19952032 durchgeführt werden. Der Rotationskörper kann hierbei eine oder mehrere Scheiben, ein Zylinder oder ein sonstiger rotations-symmetrischer Körper sein.

Die Beschichtung der  $\text{SiO}_2$ -Plättchen kann nasschemisch, wie beispielsweise in WO93/08237 beschrieben, oder mittels CVD-Verfahren, wie beispielsweise in DE-A-196 14 637 beschrieben, erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Beschichtung der  $\text{SiO}_2$ -Plättchen nasschemisch.

Zur Beschichtung werden die  $\text{SiO}_2$ -Partikel in Wasser suspendiert und mit einem oder mehreren hydrolysierbaren Titansalzen bei einem für die Hydrolyse geeigneten pH-Wert versetzt, der so gewählt wird, dass die Titanoxide bzw. Titanoxidhydrate direkt auf den Partikeln niedergeschlagen werden, ohne dass es zu Nebenfällungen kommt. Der pH-Wert wird üblicherweise durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base konstant gehalten. Anschliessend werden die Pigmente abgetrennt, gewaschen und getrocknet und gegebenenfalls gegläht. Falls erwünscht, können die Pigmente nach Aufbringen einzelner Beschichtungen abgetrennt, getrocknet und gegebenenfalls gegläht werden, um dann zur Ausfällung weiterer Schichten wieder resuspendiert zu werden.

Die Titanoxidschichten sind beispielsweise in Analogie zu einem in DE-A-195 01 307 beschriebenen Verfahren erhältlich, indem man die Titanoxidschicht durch kontrollierte Hydrolyse von einen oder mehreren Metallsäureestern gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels und eines basischen Katalysators mittels eines Sol-Gel-Prozesses erzeugt. Geeignete basische Katalysatoren sind beispielsweise Amine, wie Triethylamin, Ethylendiamin, Tributylamin, Dimethylethanolamin oder Methoxypropylamin.

Das organische Lösungsmittel ist ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel, wie ein  $\text{C}_{1-4}$ -Alkohol, insbesondere Isopropanol,

Geeignete Titansäureester werden aus der Alkyl- und Arylalkoholate, Carboxylate, mit Carboxylresten oder Alkylresten oder Arylresten substituierte Alkylalkoholate oder Carboxylate von Titan ausgewählt. Bevorzugt ist Tetraisopropyltitanat. Des weiteren können Acetylacetonate und Acetoacetylacetonate von Titan eingesetzt werden. Bevorzugtes Beispiel dieses Metallsäureestertyps ist Titanacetylacetonat.



Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird für das Aufbringen der Titandioxidschichten das in US-A-3,553,001 beschriebene Verfahren verwendet. Zu einer auf etwa 50-100°C, insbesondere 70-80°C erhitzten Suspension des zu beschichtenden Materials wird langsam eine wässrige Titansalzlösung zugegeben, und es wird durch  
 5 gleichzeitiges Zudosieren einer Base, wie z.B. wässrige Ammoniaklösung oder wässrige Alkalilauge, ein weitgehend konstanter pH-Wert von etwa 0,5 bis 5, insbesondere etwa 1,2 bis 2,5 eingehalten. Sobald die gewünschte Schichtdicke der TiO<sub>2</sub>-Fällung erreicht ist, wird die Zugabe der Titansalzlösung und der Base gestoppt.

Dieses, auch als Titrationsverfahren bezeichnete Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass  
 10 ein Überschuss an Titansalz vermieden wird. Das wird dadurch erreicht, dass man pro Zeiteinheit nur eine solche Menge der Hydrolyse zuführt, die für die gleichmässige Beschichtung mit dem hydratisierten TiO<sub>2</sub> erforderlich ist und wie pro Zeiteinheit von der verfügbaren Oberfläche der zu beschichtenden Teilchen aufgenommen werden kann. Auf der Oberfläche des Ausgangspigments, bildet sich grundsätzlich die Anatas-Modifikation des TiO<sub>2</sub>. Durch Zusatz  
 15 von geringen Mengen SnO<sub>2</sub> kann jedoch die Rutilstruktur erzwungen werden. Beispielsweise kann, wie in WO93/08237 beschrieben, vor der Titandioxidfällung Zinndioxid abgeschieden werden.

Die nach üblicher Aufarbeitung erhaltenen Teilchen auf Basis von SiO<sub>y</sub>-Plättchen mit  $0,95 \leq y < 1,8$ , die (a) eine Substratschicht aus SiO<sub>y</sub> und (b) eine TiO<sub>2</sub>-Schicht umfassen, sind neu  
 20 und stellen einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar.

Die mit TiO<sub>2</sub> beschichteten SiO<sub>y</sub>-Plättchen werden anschliessend in einer nichtoxidierenden Gasatmosphäre bei einer Temperatur von mehr als 600 °C, vorzugsweise im Bereich von 700 bis 1100 °C für mehr als 10 Minuten, bevorzugt für 15 bis 120 Minuten, kalzinieren. Die Reduktionsreaktion erfolgt in einer nichtoxidierenden Gasatmosphäre, wie z. B. N<sub>2</sub>, Ar  
 25 und/oder He, wobei N<sub>2</sub> oder Ar bevorzugt sind.

Die hierbei erhaltenen Pigmente auf Basis von SiO<sub>y</sub>-Plättchen, umfassend (a) eine Substratschicht aus SiO<sub>y</sub>, (b) eine Zwischenschicht, die durch Kalzinieren von TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>y</sub> mit  $0,95 \leq y < 1,8$  erhalten wird, und (c) eine TiO<sub>2</sub>-Schicht, sind ebenfalls neu und bilden einen weiteren  
 30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die mit TiO<sub>2</sub> beschichteten SiO<sub>y</sub>-Plättchen können anschliessend zur Verbesserung der Licht- bzw. Wetterechtheit einer oxidativen Wärmebehandlung unterzogen. Die Plättchen werden beispielsweise als Schüttgut oder in einem Fließbett bei einer Temperatur von mehr als 200°C, vorzugsweise von mehr als 400°C und insbesondere 500-1000°C, mit Luft oder  
 35 einem anderen sauerstoffhaltigen Gas durchströmt. Nach mehreren Stunden sind alle Körper zu SiO<sub>2</sub> oxidiert. Das Produkt kann nun durch Mahlen, Windsichten bzw. Sieben auf die

gewünschte Teilchengrösse gebracht werden und seiner weiteren Verwendung zugeführt werden.

Der Farbeffekt der Pigmente lässt sich in der Regel einstellen durch

- die Dicke der  $\text{TiO}_2$ -Schicht,
- die Dicke der Zwischenschicht und
- die Zusammensetzung der Zwischenschicht.

Es wird angenommen, dass durch Kalzinieren von  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre eine Zwischenschicht entsteht, die eine Änderung des Brechungsindex bewirkt. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei der Zwischenschicht um keine durchgehende Schicht handelt, sondern nur einzelne Bereiche an der Grenzfläche  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  eine Umwandlung erfahren, die die Änderung des Brechungsindex bewirkt. Des weiteren wird angenommen, dass die Änderung des Brechungsindex auf der Reduktion von  $\text{TiO}_2$  mit  $\text{SiO}_2$  beruht.

Das erfindungsgemässe Prinzip beruht also darauf, dass durch Reduktion von  $\text{TiO}_2$  mit  $\text{SiO}_2$  eine Zwischenschicht erzeugt wird, die eine Änderung des Brechungsindex bewirkt. Für  $\text{TiO}_2$  könnte auch ein anderes Metalloxid, wie beispielsweise  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , eingesetzt werden, das einen Brechungsindex grösser als 1,5 aufweist und durch  $\text{SiO}_2$  reduziert werden könnte. Umgekehrt könnte die  $\text{SiO}_2$ -Schicht durch eine alternative Schicht, beispielsweise eine  $\text{SiO}_x$ -Schicht mit  $0,03 \leq x \leq 0,90$ , ersetzt werden, die als Reduktionsmittel für  $\text{TiO}_2$  agiert.

Zu farbstärkeren und transparenteren Pigmenten kann man kommen, wenn man auf die  $\text{TiO}_2$ -Schicht ein Metalloxid mit niedrigem Brechungsindex, wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  oder eine Mischung daraus, bevorzugt  $\text{SiO}_2$  aufbringt, und auf letztere Schicht nochmals eine  $\text{TiO}_2$ -Schicht aufbringt.

Es ist weiterhin möglich, das fertige Pigment einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen, die die Licht-, Wetter- und chemische Stabilität weiter erhöht, oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Als Nachbehandlung bzw. Nachbeschichtung kommen beispielsweise die in DE-A-22 15 191, DE-A-31 51 354, DE-A-32 35 017 oder DE-A-33 34 598 beschriebenen Verfahren in Frage.

Auf die Titandioxidschicht kann gegebenenfalls eine  $\text{SiO}_2$ -Schutzschicht aufgebracht werden, wofür das folgende Verfahren angewendet werden kann: Zu einer auf etwa 50-100°C, insbesondere 70-80°C erhitzten Suspension des zu beschichtenden Materials wird eine Natronwasserglaslösung zugesetzt. Durch gleichzeitige Zugabe von 10 %-iger Salzsäure wird der pH-Wert bei 4 bis 10, vorzugsweise bei 6,5 bis 8,5 gehalten. Nach Zugabe der Wasserglaslösung wird noch 30 Minuten nachgerührt.

Die erfindungsgemässen Pigmente zeichnen sich durch einen hohen Glanz und eine sehr gleichmässige Dicke aus, wodurch eine sehr hohe Farbreinheit und Farbstärke erreicht wird. Die erfindungsgemässen Pigmente sind für alle übliche Zwecke verwendbar, beispielsweise zur Färbung von Textilien, Polymeren in der Masse, Lacken (inklusive Effektlacke, auch für den Automobilbereich), Glasuren für Keramiken und Gläser und Druckfarben (inklusive Sicherheitsdruck), oder auch zum Beispiel für Anwendungen in der Kosmetik und im Tintenstrahldruck. Diese Anwendungen sind aus Handbüchern bekannt, zum Beispiel "Industrielle Organische Pigmente" (W. Herbst und K. Hunger, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim/New York, 2., vollständig überarbeitete Auflage, 1995).

Bei den erfindungsgemässen Pigmenten handelt es sich um Interferenzpigmente (Effektpigmente), die goniochromatisch sind und brillante, hochgesättigte (leuchtende) Farben ergeben. Sie eignen sich deshalb ganz besonders gut zur Kombination mit üblichen, transparenten Pigmenten, zum Beispiel mit organischen Pigmenten, wie beispielsweise Diketopyrrolopyrrolen, Chinacridonen, Dioxazinen, Perylenen, Isoindolinonen, usw. Das transparente Pigment kann dabei eine ähnliche Farbe wie das Effektpigment besitzen. Besonders interessante Kombinationseffekte ergeben sich aber in Analogie beispielsweise zu EP 388 932 oder EP 402 943, wenn die Farbe des transparenten Pigments und diejenige des Effektpigments komplementär sind.

Die erfindungsgemässen Pigmente können vorzüglich zum Pigmentieren von hochmolekularem organischem Material verwendet werden.

Das hochmolekulare organische Material, zur Pigmentierung dessen die erfindungsgemässen Pigmente oder Pigmentzusammensetzungen verwendet werden können, kann natürlicher oder künstlicher Herkunft sein. Hochmolekulare organische Materialien weisen üblicherweise Molekulargewichte von zirka  $10^3$  bis  $10^6$  g/mol oder noch mehr auf. Es kann sich zum Beispiel um Naturharze, trocknende Öle, Gummi oder Casein oder davon abgewandelte Naturstoffe, wie Chlorkautschuk, ölmodifizierte Alkydharze, Viscose, um Celluloseether oder Ester, wie Ethylcellulose, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetobutyrat oder Nitrocellulose handeln, insbesondere aber um vollsynthetische organische Polymere (Duroplaste und Thermoplaste), wie sie durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition erhalten werden. Aus der Klasse der Polymerisationsharze seien in erster Linie Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen oder Polyisobutylen, ferner substituierte Polyolefine, wie Polymerisate aus Vinylchlorid, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril, Acrylsäure- oder Methacrylsäureester oder Butadien, sowie Copolymerisate der erwähnten Monomeren, wie insbesondere ABS oder EVA, genannt.

Aus der Reihe der Polyadditions- und Polykondensationsharze seien die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen, die sogenannten Phenoplaste, und die Kon-

densationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Thioharnstoff und Melamin, die sogenannten Aminoplaste, die als Lackharze verwendeten Polyester, und zwar sowohl gesättigte, wie zum Beispiel Alkydharze, als auch ungesättigte, wie beispielsweise Maleinatharze, ferner die linearen Polyester und Polyamide, Polyurethane oder Silikone genannt.

5 Die erwähnten hochmolekularen Verbindungen können einzeln oder in Gemischen, als plastische Massen oder Schmelzen vorliegen. Sie können auch in Form ihrer Monomeren oder im polymerisierten Zustand in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke oder Druckfarben vorliegen, wie zum Beispiel Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze und Harnstoff-Formaldehydharze oder Acrylharze.

10 Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemässen Effektpigmente oder Effektpigmentzusammensetzungen als Toner oder in Form von Präparaten zu verwenden. Je nach Konditionierverfahren oder Applikationszweck kann es von Vorteil sein, dem Effektpigment gewisse Mengen an texturverbessernden Mitteln vor oder nach dem Konditionierprozess zuzufügen, sofern diese keine negative Wirkung bei der Verwendung  
15 der Effektpigmente zur Färbung von hochmolekularen organischen Materialien, insbesondere Polyethylen, haben. Als solche kommen insbesondere Fettsäuren mit mindestens 18 C-Atomen, beispielsweise Stearin- oder Behensäure, oder deren Amide oder Metallsalze, insbesondere Mg-Salze, sowie Weichmacher, Wachse, Harzsäuren, wie Abietinsäure, Kolophoniumseife, Alkylphenole oder aliphatische Alkohole, wie Stearylalkohol oder aliphatische  
20 1,2-Dihydroxyverbindungen mit 8 bis 22 C-Atomen, wie 1,2-Dodecandiol, ferner modifizierte Kolophoniummaleinatharze oder Fumarsäurekolophoniumharze in Betracht. Die texturverbessernden Mittel werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt, zugesetzt.

Die erfindungsgemässen Effektpigmente können in beliebiger färbend wirksamer Menge  
25 dem zu pigmentierenden hochmolekularen organischen Material zugesetzt werden. Zweckmässig ist eine pigmentierte Stoffzusammensetzung, enthaltend ein hochmolekulares organisches Material und von 0,01 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das hochmolekulare organische Material, eines erfindungsgemässen Effektpigments. Vielfach können in der Praxis Konzentrationen von 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere um zirka 10  
30 Gew.-% verwendet werden.

Bei hohen Konzentrationen, zum Beispiel solchen über 30 Gew.-%, handelt es sich meist um Konzentrate („masterbatches“), welche als Farbmittel zur Erzeugung von Pigmentierungen mit niedrigerem Pigmentgehalt verwendet werden können. Die erfindungsgemässen Pigmente weisen dabei eine ausserordentlich tiefe Viskosität in üblichen Formulierungen auf, so  
35 dass diese gut verarbeitbar bleiben.

Zur Pigmentierung von organischen Materialien können die erfindungsgemässen Effektpig-

mente einzeln gebraucht werden. Es ist aber ebenfalls möglich, zwecks Erzielung verschiedener Farbtöne oder Farbeffekte den hochmolekularen, organischen Stoffen neben den erfindungsgemässen Effektpigmenten andere farbgebende Bestandteile wie Weiss-, Bunt-, Schwarz- oder Effektpigmente in beliebigen Mengen zuzufügen. Werden Buntpigmente im Gemisch mit den erfindungsgemässen Effektpigmenten eingesetzt, so geschieht dies bevorzugt in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das hochmolekulare organische Material. Eine besonders hohe Goniochromatizität besitzt die bevorzugte Kombination eines erfindungsgemässen Effektpigments mit einem Buntpigment anderer, insbesondere komplementärer Farbe, wobei Ausfärbungen des Effektpigments und Ausfärbungen des Buntpigments bei einem Messwinkel von  $10^\circ$  einen Farbtonunterschied ( $\Delta H^*$ ) von 20 bis 340, insbesondere von 150 bis 210 aufweisen.

Bevorzugt werden die erfindungsgemässen Effektpigmente mit transparenten Buntpigmenten kombiniert, wobei die transparenten Buntpigmente sowohl im gleichen Medium wie die erfindungsgemässen Effektpigmente als auch in einem benachbarten Medium vorhanden sein können. Beispiel einer Anordnung, wo das Effektpigment und das Buntpigment mit Vorteil in benachbarten Medien vorliegen, ist eine mehrschichtige Effektlackierung.

Die Pigmentierung der hochmolekularen, organischen Substanzen mit den erfindungsgemässen Pigmenten erfolgt beispielsweise derart, dass man ein solches Pigment, gegebenenfalls in Form eines Masterbatches, diesen Substraten unter Verwendung von Walzwerken, Misch- oder Mahlepparaten zumischt. Das pigmentierte Material wird hierauf nach an sich bekannten Verfahren wie Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Giessen oder Spritzglessen in die gewünschte endgültige Form gebracht. Alle in der Kunststoffindustrie üblichen Zusätze, wie beispielsweise Weichmacher, Füllstoffe oder Stabilisatoren, können in gebräuchlichen Mengen vor oder nach der Einverleibung des Pigments in die Polymeren eingearbeitet werden. Insbesondere ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit den hochmolekularen Verbindungen vor der Verformung Weichmacher, zum Beispiel Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure, einzuverleiben.

Zum Pigmentieren von Lacken und Druckfarben werden die hochmolekularen organischen Materialien und die erfindungsgemässen Effektpigmente, gegebenenfalls zusammen mit üblichen Zusatzstoffen wie beispielsweise Füllmitteln, anderen Pigmenten, Siccativen oder Weichmachern, in einem gemeinsam organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert bzw. gelöst. Man kann dabei so verfahren, dass man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert bzw. löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt.

Bei der Dispergierung eines erfindungsgemässen Effektpigments in das zu pigmentierende

hochmolekulare organische Material, sowie bei der Verarbeitung einer erfindungsgemässen Pigmentzusammensetzung, werden bevorzugt Bedingungen eingehalten, unter welchen nur relativ schwache Scherkräfte auftauchen, so dass das Effektpigment nicht in kleinere Bruchstücke zerteilt wird.

- 5 Die erhaltenen Färbungen, beispielsweise in Kunststoffen, Lacken oder Druckfarben, bevorzugt in Lacken oder Druckfarben, besonders bevorzugt in Lacken, zeichnen sich durch vorzügliche Eigenschaften aus, insbesondere durch ausgesprochen hohe Sättigung, ausgezeichneten Echtheiten und hohe Goniochromatizität.

Handelt es sich beim zu pigmentierenden hochmolekularen Material um einen Lack, so handelt es sich insbesondere um einen Speziallack, ganz besonders bevorzugt um einen Automobilack.

Die erfindungsgemässen Effektpigmente eignen sich auch zum Schminken der Lippen oder der Haut und zum Färben der Haare oder der Nägel.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit ein kosmetisches Präparat oder Zubereitung, enthaltend von 0,0001 bis 90 Gew.-% eines erfindungsgemässen Pigments, insbesondere Effektpigments, und von 10 bis 99,9999 % eines kosmetisch geeigneten Trägermaterials, bezogen auf das Gesamtgewicht des kosmetischen Präparates oder der Zubereitung.

Bei diesen kosmetischen Präparaten oder Zubereitungen handelt es sich beispielsweise um Lippenstifte, Wangenschminke, Make up-Grundlagen, Nagellacke und Haarshampoos.

20 Die erfindungsgemässen Pigmente können einzeln oder auch als Mischungen eingesetzt werden. Es ist ausserdem auch möglich, erfindungsgemässe Pigmente zusammen mit anderen Pigmenten und/oder Farbstoffen, zum Beispiel in Kombinationen wie oben beschrieben oder wie in kosmetischen Präparaten bekannt, einzusetzen,

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen das erfindungsgemässe Pigment in einer Menge zwischen 0,005 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präparates.

Als Trägermaterialien für die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen kommen die üblichen in derartigen Mitteln verwendeten Materialien in Frage.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können zum Beispiel in Form von Stiften, Salben, Cremes, Emulsionen, Suspensionen, Dispersionen, Pulvern oder Lösungen vorliegen. Es handelt sich beispielsweise um Lippenstifte, Mascara-  
30 präparate, Wangenschminken, Lidschatten, Make up-Grundlagen, Eyeliners, Pulver oder Nagellacke.

Wenn die Präparate in Form von Stiften, zum Beispiel Lippenstiften, Lidschatten, Wangenschminken oder Make up-Grundlagen vorliegen, so bestehen diese Präparate zu einem erheblichen Teil aus Fettkörpern, die aus einem oder mehreren Wachsen bestehen können, beispielsweise Ozokerit, Lanolin, Lanolinalkohol, hydriertes Lanolin, acetyliertes Lanolin, La-  
35

nolinwachs, Bienenwachs, Candellilawachs, mikrokristallines Wachs, Carnaubawachs, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Kakaobutter, Lanolinfettsäuren, Petrolatum, Vaseline, bei 25°C feste Mono-, Di- oder Triglyceride oder -Fettester, Silikonwachse, wie Methyloctadecan-oxy-polysiloxan und Poly(dimethylsiloxy)stearoxysiloxan, Stearinsäuremonoethanolamin, Colophan und Derivate davon, wie Glykolabietate und Glycerinabietate, bei 25°C feste hydrierte Öle, Zuckerglyceride und Oleate, Myristate, Lanolate, Stearate und Dihydroxystearate von Calcium, Magnesium, Zirkonium und Aluminium.

Der Fettkörper kann auch aus einer Mischung aus mindestens einem Wachs und mindestens einem Öl bestehen, wobei in diesem Falle zum Beispiel die folgenden Öle in Betracht kommen: Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen, Süßmandelöl, Avocadoöl, Callophyllumöl, Rizinusöl, Sesamöl, Jojobaöl, Mineralöle mit einem Siedepunkt zwischen zirka 310 und 410°C, Silikonöle, wie Dimethylpolysiloxan, Linolalkohol, Linolenalkohol, Oleylalkohol, Getreidekeimöle, wie Weizenkeimöl, Isopropylalanolat, Isopropylpalmitat, Isopropylmyristat, Butylmyristat, Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Butylstearat, Dacyloleat, Acetylglyceride, Octanoate und Decanoate von Alkoholen und Polyalkoholen, zum Beispiel von Glykol und Glycerin, Rizinoleate von Alkoholen und Polyalkoholen, zum Beispiel von Cetylalkohol, Isostearylalkohol, Isocetylalanolat, Isopropyladipat, Hexylaurat und Octyldodecanol.

Die Fettkörper in diesen Präparaten in Form von Stiften können allgemein bis zu 99,91 Gew.-% des Gesamtgewichtes des Präparats ausmachen.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können zusätzlich weitere Bestandteile enthalten, wie zum Beispiel Glykole, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Monoalkanolamide, ungefärbte polymere, anorganische oder organische Füllstoffe, Konservierungsmittel, UV-Filter oder andere in der Kosmetik übliche Hilfsstoffe und Additive. Es handelt sich beispielsweise um ein natürliches oder ein synthetisches oder ein partialsynthetisches Di- oder Triglycerid, ein Mineralöl, ein Silikonöl, ein Wachs, einen Fettalkohol, einen Guerbet-Alkohol oder dessen Ester, einen lipophilen funktionellen kosmetischen Wirkstoff einschliesslich Sonnenschutzfilter oder eine Mischung dieser Stoffe.

Ein für die Hautkosmetik geeigneter lipophiler funktioneller kosmetischer Wirkstoff, eine Wirkstoffzusammensetzung oder ein Wirkstoffextrakt ist ein Inhaltsstoff oder ein Gemisch von Inhaltsstoffen, welches für die dermale oder topische Verabreichung zugelassen ist.

Beispielhaft seien aufgeführt:

- Wirkstoffe, die eine reinigende Wirkung an der Hautoberfläche und den Haaren bewirken. Hierzu zählen alle Substanzen, die der Hautreinigung dienen, wie Öle, Seifen, Syndets und feste Stoffe;
- Wirkstoffe mit deodorierender und schweisshemmender Wirkung; hierzu zählen Antiperspirantien auf Basis von Aluminium- oder Zinksalzen, Deodorantien, die bakterizide,

bzw. bakteriostatische deodorierende Substanzen, wie zum Beispiel Triclosan, Hexachlorophen, Alkohole und kationaktive Substanzen enthalten, wie zum Beispiel quaternäre Ammoniumsalze und Geruchsabsorber, wie zum Beispiel <sup>®</sup>Grillocin (Kombination von Zinkrizinoleat und verschiedenen Zusätzen) oder Triethylzitat, gegebenenfalls in Kombination mit einem Antioxidans, wie zum Beispiel Butylhydroxytoluol) oder Ionenaustauschharze;

- Wirkstoffe, die einen Schutz gegen Sonnenlicht bieten (UV-Filter): geeignete Wirkstoffe sind Filtersubstanzen ("sunscreens"), die UV-Strahlung aus dem Sonnenlicht absorbieren und in Wärme umwandeln können. Je nach der gewünschten Wirkung sind folgende Lichtschutzmittel bevorzugt: Lichtschutzmittel, die selektiv Sonnenbrand erzeugende energiereiche UV-Strahlung im Bereich von zirka 280 bis 315 nm absorbieren (UV-B-Absorber) und den längerwelligen Bereich von zum Beispiel 315 bis 400 nm (UV-A-Bereich) transmittieren, sowie Lichtschutzmittel, welche nur die längerwellige Strahlung des UV-A-Bereichs von 315 bis 400 nm absorbieren (UV-A-Absorber).

Geeignete Lichtschutzmittel sind zum Beispiel organische UV-Absorber aus der Klasse der p-Aminobenzoessäurederivate, Salicylsäurederivate, Benzophenonderivate, Dibenzoylmethanderivate, Diphenylacrylatderivate, Benzofuranderivate, polymere UV-Absorber, enthaltend eine oder mehrere silicium-organische Reste, Zimtsäurederivate, Campherderivate, Trianilino-s-triazinderivate, Phenylbenzimidazolsulfonsäure und deren Salze, Menthyl-Anthranilate, Benzotriazolderivate, und/oder ein anorganisches Mikropigment ausgewählt aus mit Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid umhülltem TiO<sub>2</sub>, Zinkoxid oder Glimmer.

- Wirkstoffe gegen Insekten ("repellents") sind Mittel, die verhindern sollen, dass Insekten die Haut berühren und dort aktiv werden. Sie vertreiben die Tiere und verdampfen langsam. Am häufigsten verwendeter Repellent ist Dethyltolylamid (DEET). Weitere gebräuchliche Repellentien sind beispielweise in "Pflegekosmetik" (W. Raab und U. Kindl, Gustav-Fischer-Verlag Stuttgart/New York 1991) auf Seite 161 zu finden.

- Wirkstoffe zum Schutz gegen chemische und mechanische Einwirkungen: dazu gehören alle Stoffe, die eine Barriere zwischen der Haut und der äusseren Noxe bilden, wie zum Beispiel Paraffinöle, Silikonöle, Pflanzenöle, PCL-Produkte und Lanolin zum Schutz gegen wässrige Lösungen, Filmbildner, wie Natriumalginat, Triethanolaminalginat, Polyacrylate, Polyvinylalkohol oder Zelluloseether gegen die Einwirkung organischer Lösungsmittel, oder Substanzen auf der Grundlage von Mineralölen, Pflanzenölen oder Silikonölen als "Schmiermittel" gegen starke mechanische Beanspruchungen der Haut;

- Feuchthaltesubstanzen: als Feuchthalteregulatoren ("moisturizer") finden zum Beispiel folgende Stoffe Verwendung: Natriumlactat, Harnstoff, Alkohole, Sorbit, Glycerin, Propy-



lenglykol, Kollagen, Elastin oder Hyaluronsäure;

- Wirkstoffe mit keratoplastischem Effekt: Benzoylperoxid, Retinsäure, kolloidaler Schwefel und Resorcin;

- Antimikrobielle Mittel, wie zum Beispiel Triclosan oder quaternäre Ammoniumverbindungen;

- Dermal applizierbare ölige oder öllösliche Vitamine oder Vitaminderivate: zum Beispiel Vitamin A (Retinol in Form der freien Säure oder ihrer Derivate), Panthenol, Pantothen-säure, Folsäure, und Kombinationen davon, Vitamin E (Tocopherol), F; essentielle Fett-säuren; oder Niacinamid (Nicotinsäureamid);

- Placentaextrakte auf Vitaminbasis: Wirkstoffzusammensetzungen vor allem mit Vitamin A, C, E, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>12</sub>, Folsäure und Biotin, Aminosäuren und Fermenten sowie Verbindungen der Spurenelemente Magnesium, Silicium, Phosphor, Calcium, Mangan, Eisen oder Kupfer.

- Skin Repair Komplexe: erhältlich aus inaktivierten und desintegrierten Kulturen von Bak-  
terien der Bifidusgruppe;

- Pflanzen und Pflanzenextrakte: wie zum Beispiel Arnika, Aloe, Bartflechte, Efeu, Bren-  
nessel, Ginseng, Henna, Kamille, Ringelblume, Rosmarin, Salbei, Schachtelhalm oder  
Thymian;

- Tierische Extrakte: wie zum Beispiel Gelée royale, Propolis, Proteine oder Thymusex-  
trakte;

- dermal applizierbare kosmetische Öle: Neutralöle vom Typ Miglyol 812, Aprikosenkernöl,  
Avocadoöl, Babassuöl, Baumwollsaamenöl, Borretschöl, Distelöl, Erdnussöl, Gamma-  
Oryzanol, Hagebuttenkernöl, Hanföl, Haselnussöl, Johannisbeersamenöl, Jojobaöl,  
Kirschkerneöl, Lachsöl, Leinöl, Malskeimöl, Makadamianussöl, Mandelöl, Nachtkerzenöl,  
Nerzöl, Olivenöl, Pekannussöl, Pfirsichkerneöl, Pistazienkerneöl, Rapsöl, Reiskeimöl, Riz-  
inusöl, Safloröl, Sesamöl, Sojaöl, Sonnenblumennöl, Teebaumöl, Traubenkerneöl oder  
Weizenkeimöl.

Die Präparate in Form von Stiften sind vorzugsweise wasserfrei, können jedoch in bestimm-  
ten Fällen eine gewisse Menge Wasser enthalten, die im allgemeinen jedoch 40 Gew.-%,  
bezogen auf das Gesamtgewicht des kosmetischen Präparates, nicht übersteigt.

Wenn die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen in Form von  
halbfesten Produkten, d.h. als Salben oder Cremes, vorliegen, können sie ebenfalls wasser-  
frei oder wässrig sein. Es handelt sich beispielsweise um Mascaras, Eyeliner, Make up-  
Grundlagen, Wangenschminken, Lidschatten oder Mittel zur Behandlung von Augenringen.

Wenn diese Salben oder Cremes andererseits wässrig sind, handelt es sich insbesondere um  
Emulsionen des Wasser-in-Öl-Typs oder des Öl-in-Wasser-Typs, die abgesehen von dem

Pigment 1 bis 98,8 Gew.-% der Fettphase, 1 bis 98,8 Gew.-% der wässrigen Phase und 0,2 bis 30 Gew.-% eines Emulgiermittels enthalten.

Auch diese Salben und Cremes können weitere übliche Zusätze enthalten, wie z. B. Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Gelbildner, UV-Filter, Farbstoffe, Pigmente, Perlglanzmittel, ungefärbte Polymere sowie anorganische oder organische Füllstoffe.

Wenn die Präparate in Form eines Puders vorliegen, bestehen sie im wesentlichen aus einem mineralischen bzw. anorganischen oder organischen Füllstoff, wie zum Beispiel Talkum, Kaolin, Stärke, Polyethylenpulver oder Polyamidpulver, sowie Hilfsstoffen wie Bindemitteln, Farbstoffen usw.

Solche Präparate können ebenfalls verschiedene in der Kosmetik übliche Hilfsstoffe enthalten, wie Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel usw.

Wenn es sich bei den erfindungsgemässen kosmetischen Präparaten und Zubereitungen um Nagellacke handelt, so bestehen sie im wesentlichen aus Nitrocellulose und einem natürlichen oder synthetischen Polymer in Form einer Lösung in einem Lösungsmittelsystem, wobei diese Lösung gegebenenfalls andere Hilfsstoffe, wie zum Beispiel Perlglanzmittel, enthält.

Bei dieser Ausführungsform liegt das gefärbte Polymer in einem Anteil zwischen zirka 0,1 und 5 Gew.-% vor.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können auch zum Färben von Haaren verwendet werden, wobei sie in diesem Fall in Form von Shampoos, Cremes oder Gelen eingesetzt werden, die aus den in der Kosmetikindustrie üblichen Grundstoffen aufgebaut sind, und ein erfindungsgemässes Pigment enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen erfolgt auf übliche Weise, beispielsweise durch Vermischen oder Verrühren der Komponenten, gegebenenfalls unter Erwärmen, so dass die Mischungen schmelzen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne deren Umfang einzuschränken.

## **Beispiele**

### **Beispiel 1**

Im Hochvakuum werden in dieser Reihenfolge eine Schicht aus  $\text{TiO}_2$  (100 nm),  $\text{SiO}_2$  (100 nm) und  $\text{TiO}_2$  (100 nm) auf eine Glasplatte sublimiert. Eine Probe wird als Referenzprobe (Probe 1) verwendet, die andere Probe (Probe 2) wird in einer Stickstoffatmosphäre 2 Stunden auf 550°C erhitzt.

Die Reflektionsspektren bei 10 Grad und 65 Grad der Proben 1 und 2 sind in Figur 1 gezeigt.

Aus Figur 1 geht hervor, dass das Glühen eine Veränderung des Reflektionsmaximums, jedoch nicht des Reflektionsminimums bewirkt, was auf eine Änderung des Brechungsindex

an der Grenzfläche  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  hindeutet, die vermutlich auf der Reduktion von  $\text{TiO}_2$  mit  $\text{SiO}$  beruht.

Die  $L^*$ -,  $a^*$ -,  $b^*$ -,  $c^*$ - und  $h$ -Werte (CIELAB-System) der Proben 1 und 2 sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt:

| Probe | Kalzinieren | Beobachtungswinkel [Grad] | $L^*$ | $a^*$ | $b^*$ | $c^*$ | $h$  |
|-------|-------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|------|
| 1     | nein        | 10                        | 44.2  | 10.3  | 9.9   | 14.3  | 44.1 |
| 2     | ja          | 10                        | 45.5  | 16    | 14.6  | 21.7  | 42.3 |
| 1     | nein        | 65                        | 65.7  | 11.6  | 15.4  | 19.3  | 52.9 |
| 2     | ja          | 65                        | 67.3  | 12    | 19.8  | 23.1  | 58.8 |

**Patentansprüche**

1. Pigmente auf Basis von  $\text{SiO}_y$ - bzw.  $\text{SiO}_2$ -Plättchen, umfassend
  - (a) eine Substratschicht aus  $\text{SiO}_2$ ,
  - (b) eine Zwischenschicht, die durch Kalzinieren von  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_y$  mit  $0,95 \leq y < 1,8$  erhalten wird, und
  - (c) eine  $\text{TiO}_2$ -Schicht.
2. Pigment nach Anspruch 1, wobei die Substratschicht eine Dicke von 20 und 1000 nm, vorzugsweise zwischen 50 und 500 nm aufweist.
3. Pigment nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Zwischenschicht eine Dicke von 1 und 500 nm, vorzugsweise zwischen 10 und 50 nm aufweist.
4. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die  $\text{TiO}_2$ -Schicht eine Dicke von 1 und 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm aufweist.
5. Teilchen auf Basis von  $\text{SiO}_y$ -Plättchen mit  $0,95 \leq y < 1,8$ , umfassend
  - (a) eine Substratschicht aus  $\text{SiO}_y$  und (b) eine  $\text{TiO}_2$ -Schicht.
6. Verfahren zur Herstellung der Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man (a) mit  $\text{TiO}_2$  beschichtete  $\text{SiO}_y$ -Plättchen mit  $0,95 \leq y < 1,8$ , vorzugsweise mit  $1,1 < y < 1,5$ , zunächst in einer nichtoxdierenden Gasatmosphäre bei einer Temperatur von mehr als 600 °C kalzinieren und  
(b) gegebenenfalls anschliessend bei einer Temperatur von mehr als 200 °C, vorzugsweise von mehr als 400 °C und insbesondere 500-1000 °C, mit Luft oder einem anderen sauerstoffhaltigen Gas behandelt.
7. Verwendung der Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 4 allein oder in Kombination mit handelsüblichen Pigmenten in Farben, Textilien, Tintenstrahldruck, Kosmetika, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, in Glasuren für Keramiken und Gläser und im Sicherheitsdruck.
8. Zusammensetzung, enthaltend ein Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 4.
9. Kosmetisches Präparat, enthaltend ein Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

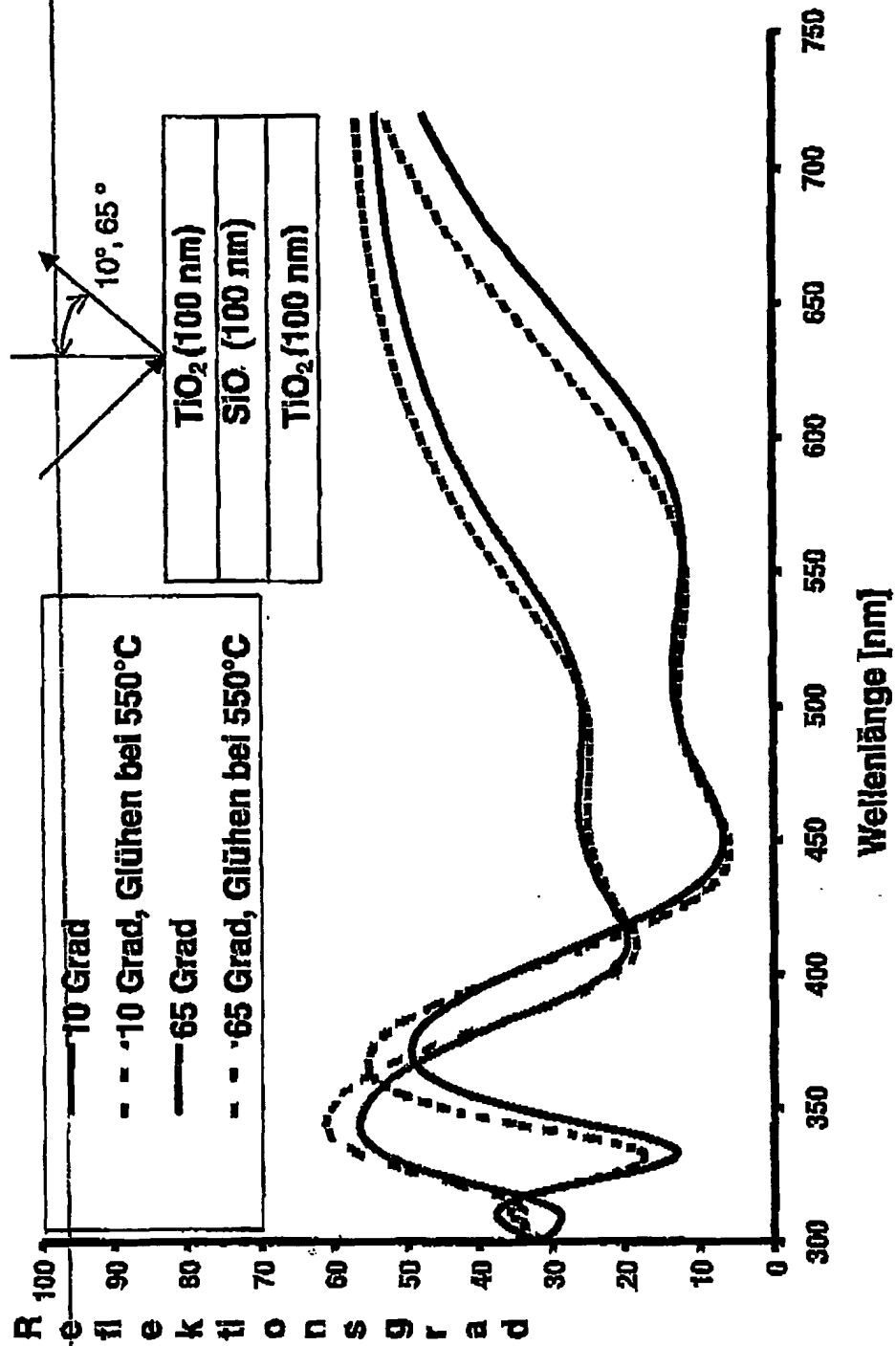
**Zusammenfassung:**

Die vorliegende Erfindung betrifft Pigmente auf der Basis von  $\text{SiO}_y$ - bzw.  $\text{SiO}_2$ -Plättchen, die eine Zwischenschicht enthalten, die durch Kalzinieren von  $\text{TiO}_2$  mit  $\text{SiO}_y$  ( $0,95 \leq y < 1,8$ ) erhalten wird, sowie deren Verwendung in Farben, Textilien, Tintenstrahldruck, Kosmetika,

5 Lacken, Kunststoffen, Druckfarben und in Glasuren für Keramiken und Gläser.

Die erfindungsgemässen Pigmente zeichnen sich durch einen hohen Glanz und eine sehr gleichmässige Dicke aus, wodurch eine sehr hohe Farbreinheit und Farbstärke erreicht wird.

**Figur 1**  
**TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-Interferenz-Struktur**



PCT Application

**EP0350690**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**